

ными структурами, чем дикарбонильные соединения. Поэтому ариленфталиды были выбраны исходными структурами при образовании интермедиатов. Рост полимерной цепи происходит за счет образования карбкатиона, который затем электрофильно атакует ароматический заместитель ариленфталида [1]. Структура исследуемых соединений позволяет предположить возможность образования трех типов карбкатионов: с отрывом атома хлора, с протонированием атома кислорода во фталидном цикле и с протонированием карбонильного атома кислорода. Согласно данным по изменению внутренней энергии системы, образование катионов с отрывом атома хлора является наиболее выгодным. При этом на связанном с ароматическим заместителем RН атоме углерода значительно уменьшается электронная плотность. Это способствует электрофильной атаке мономера карбкатионом. Для двух других типов катионов наблюдается увеличение электронной плотности, что препятствует протеканию реакции по механизму электрофильного замещения.

1. Салазкин С.Н. Ароматические полимеры на основе псевдохлорангидридов.// Высокомолекулярные соединения. - 2004. - Т.46, № 7.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НИЗКО- И ВЫСОКОЭРУКОВОГО РАПСОВОГО МАСЛА ПРИ СИНТЕЗЕ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ ОЛИФ

Месник М.О., Николаева Н.А., Степычева Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Данная работа выполнена с использованием квантово-химических расчетов молекул и касается вопросов изучения особенностей взаимодействия цис- и транс- диенов и диенофила с участием жирнокислотных остатков растительных масел и выяснение причин различного поведения низко- и высокоэруковых масел в реакции полимеризации при синтезе олиф. Химической основой высокотемпературной обработки масел в отсутствие кислорода являются реакции диенового синтеза - реакция Дильса-Альдера, которая осуществляется в одну стадию между диеном и диенофилом с образованием циклического переходного состояния, так называемой единой шестиелектронной π -системы. С помощью квантово-химических расчетов по программе Nucle Chem были определены энергия образования шестичленных циклов на основе различных диенов и диенофилов. В роли диенов и диенофилов выступали модельные соединения растительных масел в виде метиловых эфиров соответствующих жирных кислот. Проведена оценка возможности протекания реакции Дильса-Альдера с учетом орбитальной симметрии исходных молекул. Установлено, что комплексы имеют разрешение по симметрии и имеют

возможность для протекания реакции согласно правилу Вудворда-Хоффмана. С использованием пакета МОРАС на компьютере Pentium были рассчитаны атомные коэффициенты молекулярных орбиталей для исследуемых молекул. Расчетные данные показали, что введение дополнительного алкильного радикала – четырех метиленовых групп в молекулу эруковой кислоты после двойной связи приводит к уменьшению атомных коэффициентов низших свободных молекулярных орбиталей на атомах углерода эруковой кислоты. Это приводит к снижению селективности процесса. На основе рассчитанных атомных коэффициентов можно сделать предположение о более низкой реакционной способности эруковой кислоты по сравнению с олеиновой кислотой в реакции Дильса-Альдера. Проведенные расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами, которые показывают, что для получения высыхающих олиф содержание эруковой кислоты в рапсовом масле не должно превышать 10 масс.%. Более высокое содержание вызывает определенные трудности для получения высыхающих пленкообразователей.

СИНТЕЗ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА НИЗКОЭРУКОВОМ РАПСОВОМ МАСЛЕ

Павлов Е.А., Николаева Н.А., Степычева Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

До начала 90-х годов в России были известны только технические высокоэруковые сорта рапса. Попытки синтезировать алкидные олигомеры на высокоэруковом рапсовом масле к положительным результатам не привели из-за недостаточной степени протекания полимеризационных процессов на стадии синтеза олигомеров по механизму Дильса-Альдера и низкой высыхающей способности пленкообразователей на его основе. Лакокрасочная промышленность отказалась использовать высокоэруковое рапсовое масло. В последние годы в результате селекционных работ были созданы новые сорта рапса с низким содержанием эруковой кислоты, а также безэруковые сорта. Снижение уровня эруковой кислоты в таких маслах сопровождается большим изменением качественных показателей масла.

В данной работе изучалась возможность синтеза алкидных олигомеров на низкоэруковом масле с использованием каталитических композиций, по природе принадлежащие к классу алкоголятов, на основе оксида свинца и некоторой гаммы спиртов, различающиеся основностью и сольватирующей способностью. Исследования выполнены в рамках математического планирования эксперимента с использованием симплекс-центроидных планов Шеффе. Областью поиска служил состав спиртовой